

α -Mangostin dari Ekstrak Kayu dan Kulit Akar *Garcinia tetrandra* Pierre

Ahmad Ubaidillah Ihsany dan Taslim Ersam*

Departemen Kimia, Fakultas Ilmu Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember

*Penulis korespondensi: paktichem@gmail.com

Abstract

Satu senyawa santon berhasil diisolasi dari ekstrak pekat diklorometana kayu dan kulit akar dari *Garcinia tetrandra* yaitu α -Mangostin (**1**). Metode ekstraksi menggunakan pelarut diklorometana dan fraksinasi dilakukan dengan kromatografi cair vakum, kromatografi kolom gravitasi dan kromatografi sistem radial atau kromatotron serta kromatografi kolom dengan menggunakan sephadex. Penentuan struktur dilakukan dengan menganalisa data dari spektrum UV-Vis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$.

Kata kunci: *Garcinia tetrandra* Pierre, santon, kromatografi.

I. Pendahuluan

Indonesia merupakan negara kepulauan yang memiliki iklim tropis setiap tahun sehingga terdapat berbagai macam ekosistem. Oleh karena itu, negara Indonesia disebut sebagai megabiodiversitas. Di belahan dunia ini diperkirakan terdapat 250.000 spesies tumbuhan tingkat tinggi sedangkan 30.000 spesies lainnya terdapat di Indonesia. Keanekaragaman hayati ini memiliki peran yang sangat penting bagi kesejahteraan manusia serta kaya akan sumber senyawa-senyawa organik bahan alam yang memiliki aktifitas biologi yang beraneka ragam [1].

Kawasan hutan tropis di Indonesia memiliki produk kimia hayati yang dihasilkan tumbuhan berupa senyawa

metabolit primer dan metabolit sekunder. Metabolit primer digunakan untuk proses pertumbuhan makhluk hidup itu sendiri [2], Sedangkan senyawa metabolit sekunder digunakan untuk mempertahankan eksistensinya dari pengaruh alam seperti perlindungan diri. Senyawa metabolit sekunder merupakan produk khas yang ditemukan pada tumbuhan tertentu seperti terpenoid, fenolat, alkaloid, steroid dll [3].

Berdasarkan taksonominya, tumbuhan tingkat tinggi diklasifikasikan menjadi beberapa family salah satunya adalah Clusiaceae (Guttiferae), yang sangat berpotensi sebagai sumber bahan kimia alam dan bersifat bioaktif. Clusiaceae memiliki empat genus yang paling utama, salah satunya adalah *Garcinia*. *Garcinia* merupakan

sumber senyawa-senyawa turunan fenolat dari golongan santon, kumarin dan benzofenon yang memiliki beraneka ragam bioaktivitas [4].

Salah satu spesies dari genus *Garcinia* penghasil senyawa-senyawa kimia santon adalah *Garcinia tetrandra Pierre*, di masyarakat lebih dikenal dengan nama wadung. *G. tetrandra* merupakan tumbuhan endemik yang terdapat di kawasan Taman Nasional Meru Betiri, Jember, Jawa Timur dan dijadikan objek pada penelitian ini. Berdasarkan penelitian sebelumnya tumbuhan ini dikenal menghasilkan senyawa-senyawa santon terprenilasi dan memiliki sifat aktifitas sebagai antioksidan, antibakteri, antimikroba dan antimalaria. Beberapa senyawa santon telah berhasil diisolasi dari *G. tetrandra Pierre* oleh peneliti-peneliti sebelumnya seperti pada bagian kulit akar yaitu 1-hidroksi-7-metoksi-8-prenil-(3,4),(5,6)-dikromanosanton [5], kayu akar yaitu Dulsanton D [6] dan kulit batang yaitu 3-isomangostin [7].

Pada tulisan ini akan dibahas isolasi dan penentuan struktur dari α -mangostin yang diisolasi dari kayu dan kulit akar *G. tetrandra Pierre*. Penentuan struktur menggunakan spektrometri UV-Vis, IR, ¹H-NMR dan ¹³C-NMR.

II. Percobaan

2.1 Alat dan Bahan

Peralatan yang diperlukan dalam percobaan ini adalah rotari evaporator vakum, gelas ukur, pipet tetes, pengaduk

kaca, kaca arloji, pinset, pipa kapiler, botol vial, peralatan kromatografi cair vakum (KCV), chamber kromatografi lapis tipis preparatif, seperangkat alat uji titik leleh Fisher-John, spektrometri UV pada panjang gelombang 200-600 nm, spektrometer FTIR dengan metode pelet KBR pada daerah 4000-400 cm⁻¹, seperangkat alat kromatografi lapis tipis (KLT), kromatotron, lampu UV dengan panjang gelombang 254 nm dan 366 nm dan spektrometer NMR Bruker 400 AVANCE (400 MHz untuk ¹H-NMR dan 400 MHz untuk ¹³C-NMR).

Bahan yang digunakan dalam percobaan ini adalah kayu dan kulit akar dari *G. tetrandra Pierre* sebanyak 6 kg yang didapatkan dari Taman Nasional Meru Betiri, Jember, Jawa Timur dan telah diidentifikasi di Kebun Raya Purwodadi dengan nomor spesimen XVII.J.11.22, silika gel 60 G untuk kromatografi kolom, alumunium sheets 20x20 cm silika gel 60 F254 merk untuk kromatografi lapis tipis (KLT), SephadexTM LH-20, silika gel 60 (70-230 mesh) untuk impregnasi, larutan penampak noda serum sulfat [Ce(SO₄)₂] 1,5% dalam H₂SO₄ 2N, KBr untuk spektrometri infra red (IR), pelarut teknis maupun pro analisis seperti n-heksan (C₆H₁₂), diklorometana (CH₂Cl₂), etil asetat (EtOAc), metanol (MeOH), natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl) dan alumunium klorida (AlCl₃).

2.2 Isolasi dan Pemurnian Senyawa

Berat kering dari kayu dan kulit akar yang telah dihaluskan sebanyak 2,3 kg.

Sampel tersebut dilakukan ekstraksi secara maserasi menggunakan pelarut diklorometana. Dari proses maserasi didapatkan ekstrak padat sebanyak 59,5 g. Selanjutnya dilakukan proses fraksinasi dengan menggunakan kromatografi cair vakum (KCV).

Proses KCV diawali dengan eluen 100% n-heksana dilanjutkan dengan eluen diklorometana: n-heksana mulai dari perbandingan (25% ; 45% ; 65% dan 85%). Profil kromatogram yang memiliki Rf dan noda yang mirip dikelompokkan lagi dan dari hasil KCV didapatkan 6 fraksi yaitu fraksi A, B, C, D, E, dan F.

Fraksi C difraksinasi menggunakan sephadex dengan eluen metanol : diklorometana (1:1). Didapatkan 3 subfraksi yaitu CC1, CC2, CC6. Pemisahan fraksi D menggunakan sephadex dan didapatkan 3 subfraksi yaitu DD1, DD2, DD5. Dilakukan uji KLT antara subfraksi dari C, D dan fraksi E. Profil kromatogram menunjukkan CC6, DD5 dan fraksi E ada kemiripan Rf dan noda maka dikelompokkan menjadi fraksi G.

Pemisahan pada fraksi G digunakan metode KCV. Pemisahan dilakukan dengan eluen etil asetat : n-heksana (3%, 5%, 10%, 15%, 25%, 30%, 50%, 75%). Dari hasil KCV ini didapatkan 4 subfraksi yaitu H, I, J dan K. Fraksi J dilakukan pemisahan menggunakan sephadex. Setelah dimonitoring menggunakan KLT diperoleh fraksi JG1, JG2 dan JG3.

Subfraksi JG2 difraksinasi menggunakan metode KCV dan didapatkan 9 subfraksi yaitu M, N, O, P, Q, R, S, T dan U. Fraksi JN dipisahkan menggunakan metode KKG dan dilusi dengan campuran etil asetat, n-heksana dan metilena klorida. Diperoleh subfraksi GJN1, GJN2, GJN3, GJN4, GJN5, GJN6 dan GJN7.

GJN2 difraksinasi menggunakan metode KKG. Eluen yang digunakan adalah diklorometana : n-heksana (30%, 35%, 40%, 45%, 60% dan 80%). Hasil fraksinasi didapatkan subfraksi JJ1, JJ2 dan JJ3. Profil kromatogram JJ3 menunjukkan noda tunggal sehingga proses selanjutnya dilakukan uji kemurnian sehingga disebut senyawa (1).

Proses uji tiga eluen pada senyawa (1) menggunakan campuran eluen yaitu 15% etil asetat : n-heksan, 2% etil asetat : diklorometana dan 20% metanol : aseton. Titik leleh sampel yang telah murni diukur dengan meletakkan padatan sampel pada plat titik leleh Fisher john. Suhu dinaikkan secara bertahap sehingga titik leleh diperoleh saat padatan mulai meleleh sampai meleleh sempurna dengan rentang suhu $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Selanjutnya dilakukan pengukuran menggunakan spektrofotometri UV-vis, spektrofotometri Infra merah (IR), spektrometri $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Penentuan Struktur

Puncak serapan spektrum UV pada pita II λ_{maks} 291 nm menunjukkan adanya eksitasi

elektron dari π ke π^* . Ini merupakan kromofor yang khas untuk sistem ikatan rangkap terkonjugasi (-C=C-C=C-) pada cincin aromatik. Sedangkan serapan pada pita I λ_{maks} 320 nm menunjukkan adanya eksitasi π ke π^* . Ini merupakan kromofor khas untuk sistem terkonjugasi dari heteroatom dengan ikatan rangkap terkonjugasi (-C=C=C=C=O).

Penambahan pereaksi geser pada pengujian spektrofotometer UV-Vis bertujuan untuk mengetahui ada tidaknya gugus hidroksi yang tersubstitusi pada posisi orto dan para. Adanya pereaksi geser dapat menyebabkan perubahan panjang gelombang yang lebih besar maupun lebih kecil. Penambahan NaOH menyebabkan pergeseran batokromik pada pita I dari λ_{maks} 320 nm ke 367 nm. Hal ini menunjukkan adanya gugus hidroksi yang merupakan pendorong elektron kemudian mengalami kesetimbangan keto-enol.

Penambahan pereaksi geser AlCl_3 bertujuan untuk mengetahui adanya gugus orto hidroksi yang ditandai dengan pergeseran batokromik. Setelah penambahan AlCl_3 pada spektrum UV tidak menunjukkan adanya pergeseran batokromik dan setelah penambahan HCl nilai pergeseran relatif sama atau berhimpit sehingga pada senyawa (1) tidak adanya gugus hidroksi yang berada pada posisi orto. Berdasarkan analisa spektrum UV senyawa (1) dimungkinkan golongan santon yang memiliki khelat namun tidak memiliki sistem hidroksi yang tersubstitusi pada posisi orto.

Berdasarkan spektra infra merah (IR), serapan pita pada bilangan gelombang 3423 cm^{-1} merupakan ciri khas adanya gugus hidroksi bebas (-OH) sedangkan pada bilangan gelombang 3265 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus hidroksi terkhelat dengan gugus karbonil (-C=O) pada bilangan gelombang 1642 cm^{-1} . Pita pada bilangan gelombang 1611 cm^{-1} dan 1458 cm^{-1} memperlihatkan adanya serapan yang khusus untuk ikatan rangkap pada sistem aromatik (-C=C).

Pada bilangan gelombang 1275 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus eter (-C-O). Selanjutnya adanya gugus -CH sp^3 pada bilangan gelombang 2924 cm^{-1} . Hal ini merupakan gugus alifatik yang tersubstitusi pada kerangka dasar senyawa santon. Berdasarkan analisis spectra UV-Vis dan IR dapat diperoleh informasi bahwa senyawa (1) merupakan struktur dasar santon yang memiliki yang memiliki gugus hidroksi terkhelat dengan gugus karbonil, gugus hidroksi terletak pada posisi para dengan gugus karbonil dan terdapat gugus -C-H alifatik serta berada dalam sistem aromatik.

Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa (1) menunjukkan adanya beberapa kelompok sinyal yang terdiri dari 26 proton. Sinyal pada pergeseran kimia (δ_{H}) 13,66 ppm (1H, s, OH) berada pada daerah *downfield* karena memperlihatkan adanya proton dari gugus hidroksi yang mengalami ikatan hidrogen (terkhelat) dengan gugus karbonil. Hal ini merupakan ciri khas untuk senyawa santon.

Pernyataan ini diperkuat dari spectra IR pada bilangan gelombang 3265 cm^{-1} dan 1642 cm^{-1} yang merupakan adanya gugus hidroksi terkhelat dengan karbonil.

Sedangkan sinyal dengan multiplisitas singlet δ_{H} 3,76 (3H, s) merupakan sinyal khas dari gugus metoksi dan sinyal singlet pada δ_{H} 6,22 (1H), δ_{H} 6,67 (1H) merupakan sinyal dari proton aromatik. Kemudian pada pergeseran kimia δ_{H} 6,91 dan δ_{H} 6,93 menunjukkan adanya dua gugus hidroksi bebas namun tidak memiliki sistem hidroksi yang tersubstitusi pada posisi orto seperti yang dijelaskan pada analisis UV diatas. Gugus hidroksi ini cenderung berada diposisi C-3 atau C-6 pada kerangka santon. Hal ini diperkuat dari spektrum UV adanya pergeseran batokromik pada pita I dari λ_{maks} 320 nm ke 367 nm yang mengalami kesetimbangan keto-enol.

Kelompok sinyal dengan multiplisitas triplet pada δ_{H} 5,28 (2H, t, $J=7,0\text{ Hz}$) menunjukkan adanya gugus metin. Selanjutnya kelompok sinyal dengan multiplisitas duplet pada δ_{H} 4,03 dan 3,27 dengan konstanta kopling 7 Hz mengindikasikan adanya dua gugus metilen serta sinyal dengan multiplisitas singlet pada δ_{H} 1,78; 1,82; 1,68 dan 1,67 (3H, s) sehingga ada empat gugus metil. Hal ini diperkuat dengan spectra IR pada bilangan gelombang 2924 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus -CH sp^3 .

Berdasarkan analisis data pergeseran proton maka terdapat sinyal untuk 2 proton metin, 4 proton metilen dan 12 proton metil. Hal ini menunjukkan sinyal yang khas dari dua gugus prenil [8]. Kecenderungan gugus prenil tersubstitusi pada C-8 dari kerangka santon yaitu adanya sinyal proton metilen pada pergeseran kimia δ_{H} 4,03 [9].

Berdasarkan data spektrum $^1\text{H-NMR}$ pada senyawa (1) memiliki kerangka santon yang tersubstitusi 1 gugus metoksi, 2 proton aromatik, 2 gugus hidroksi bebas dan 2 gugus prenil.

Berdasarkan sinyal $^{13}\text{C-NMR}$ bahwa jumlah atom C ada 24. Hal ini diperkuat oleh data spektrum $^1\text{H-NMR}$ pada senyawa (1) yang memiliki kerangka santon (dengan 13 karbon) yang tersubstitusi 1 gugus metoksi (1 karbon), 2 proton aromatik, 2 gugus hidroksi bebas dan 2 gugus prenil (10 karbon).

Pada pergeseran karbon δ_{C} 183,13 ppm merupakan sinyal khas untuk karbonil terkhelat pada senyawa santon. Sedangkan kelompok sinyal pada pergeseran kimia δ_{C} 22,26; 123,90; 131,84; 26,03; 17,99; 27,16; 125,12; 131,92; 26,03; 18,39 menunjukkan pola yang sama dengan serapan karbon untuk dua gugus prenil. Pada pergeseran karbon δ_{C} 61,42 merupakan kelompok C metoksi. Hal ini diperkuat oleh δ_{H} 3,76 (3H, s) merupakan sinyal khas dari gugus metoksi. Selanjutnya δ_{C} 144,76; 138,49; 112,26; 111,49; 103,80; 102,83 dan 93,31 merupakan sinyal dari pada kelompok C kuartener dan CH aromatis.

Adapun kelompok sinyal dari C-oksi aril seperti δ_C 161,50; 161,83; 157,77; 156,68 dan 156,15. Struktur seperti ini identik dengan struktur senyawa α -mangostin yang

telah dilaporkan sebelumnya, sehingga perlu adanya perbandingan spektrum NMR antara senyawa (**1**) dengan α -mangostin (Tabel 1).

Tabel 1.

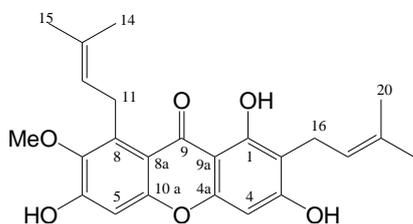
Data perbandingan pergeseran (δ) $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ senyawa (**1**) dan α -mangostin

No	δ_H (ppm)		δ_C (ppm)	
	Senyawa 1	α -mangostin	Senyawa 1	α -mangostin
1	13,66 (1H, s, OH)	13,69 (1H, s, OH)	161,50	161,66
2	-	-	111,49	111,50
3	-	-	161,83	163,68
4	6,22 (1H, s)	6,21 (1H, s)	93,31	93,21
4a			156,15	156,76
5	6,67 (1H, s)	6,67 (1H, s)	103,80	102,82
6			157,77	156,24
7	3,76 (3H, s, OCH ₃)	3,78 (3H, s, OCH ₃)	144,76	144,82
8	-	-	138,49	138,54
8a	-	-	112,26	112,29
9	-	-	183,13	183,20
9a	-	-	102,83	103,83
10a	-	-	156,68	157,92
11	4,03 (2H, d, J=7,0 Hz)	4,08 (2H, d, J=7,0 Hz)	22,26	22,31
12	5,28 (2H, t, J=7,0 Hz)	5,23 (2H, t, J=7,0 Hz)	123,90	123,99
13	-	-	131,84	131,73
14	1,78 (3H, s)	1,78 (3H, s)	26,03	26,08
15	1,82 (3H, s)	1,82 (3H, s)	17,99	18,02
16	3,27 (2H, d, J=7,0 Hz)	3,31 (2H, d, J=7,0 Hz)	27,16	27,21
17	5,28 (2H, t, J=7,0 Hz)	5,23 (2H, t, J=7,0 Hz)	125,12	125,25
18	-	-	131,92	131,85
19	1,68 (3H, s)	1,67 (3H, s)	26,03	26,10
20	1,67 (3H, s)	1,65 (3H, s)	18,39	18,43
7-OCH ₃	-	-	61,42	61,41

Berdasarkan data UV-Vis, IR, $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ bahwa senyawa (**1**) yang telah diisolasi dari ekstrak metilena klorida pada kayu dan kulit akar *G. tetrandra* adalah

1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-2,8-diprenil santon atau α -mangostin yang sebelumnya pernah ditemukan pada ekstrak n-heksana kulit batang *G. tetrandra* [7] dan pada

ekstrak diklorometana dari kulit akar *G. tetrandra* [10].



(1)

IV. Kesimpulan

Senyawa α -Mangostin (1) berupa serbuk yang berwarna kuning dengan titik leleh 173-174 °C berhasil diisolasi dari kayu dan kulit akar *Garcinia tetrandra* Pierre yang berasal dari Taman Nasional Meru Betiri, Jember, Jawa Timur.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada, yang terhormat bapak/ibu pimpinan dari : 1. Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat (DRPM) Kemristekdikti sebagai penyandang dana "Penelitian Hibah Tim Pascasarjana (PHTP) th 2017-2019. 2. LPPM ITS sebagai pengelola dana penelitian. 3. Laboratorium Kimia Bahan Alam dan Sintesis Departemen Kimia-ITS, 4. Balai Taman Nasional Meru Betiri, Jember tempat pengambilan sampel, 5. UPT Balai Konservasi Tumbuhan Kebun Raya, Purwodadi -Pasuruan, Jawa Timur, yang melukan identifikasi tumbuhan, dan juga semua pihak yang membantu terlaksananya penelitian.

Daftar Pustaka

- [1] Ersam, T. (2001). *Senyawa Kimia Mikromolekul Beberapa Tumbuhan Artocarpus Hutan Tropika Sumatera Barat*. Disertasi, ITB, Bandung.
- [2] Lenny, S. (2006). *Karya Tulis Ilmiah Senyawa Terpenoid dan Steroid*. Medan: Kimia USU.
- [3] Sumaryono, W. (1999). *Produksi Metabolit Sekunder Tanaman Secara Bioteknologi. Prosiding Seminar Nasional Kimia Bahan Alam*. Jakarta: Universitas Indonesia.
- [4] Kosela, S., Rachmalia, T., & Hanafi, M. (2000). Dilxhantones F-H, Three New Pyranoxhantones from *Garcinia dulcis*. *J. Nat. Prod*, 63, 2351-2355.
- [5] Meilani, A. (2006). *Santon Terprenilasi dan Tersiklisisasi Baru Fraksi Non-polar dari Ekstrak n-heksan pada Akar Garcinia tetrandra Pierre*. Surabaya: ITS.
- [6] Riyanto, A. (2006). *Isolasi dan Uji Bakterial Senyawa Santon dari Kayu Akar Garcinia tetrandra Pierre*. Surabaya: ITS.
- [7] Astuti, S. E. (2005). α -mangostin dan 3-isomangostin dari Fraksi Polar Diklorometana pada Ekstrak Metanol Kulit Batang Wadung (*Garcinia tetrandra Pierre*). Surabaya: ITS.
- [8] Ito, C., Miyamoto, Y., & Kawai, M. D. (1997). A Novel Depsidone and Some New Xanthone From *Garcinia* Species. *Chem.Pharm.Bull*, 45, 1403-1413.
- [9] Dutta, P., Sen, A., Sakkar, K., & Banerji, N. (1987). Acid-catalyzed Cyclization of Xanthenes : Structure of New Xanthone from *Garcinia mangostana* Linn. *Indian Journal of Chemistry*, 281-282.

- [10] Rizani, N., & Ersam, T. (2006). Dua Senyawa Santon Diprenilasi dari Ekstrak Diklorometana Kulit Akar (*Garcinia tetranda* Pierre). *Prosiding Seminar Nasional Kimia* (hal. 370-378). Surabaya: Unesa